

明 細 書

排ガス浄化触媒およびその製造方法、ならびに車用排ガス浄化触媒装置

技術分野

- [0001] 本発明は、排ガス浄化触媒およびその製造方法、ならびに車用排ガス浄化触媒装置に係り、とくに、自動車等の内燃機関の低温運転時に排出される排ガス中の窒素酸化物(NO_x)、炭化水素(HC)および一酸化炭素(CO)を同時に効率よく浄化、低減させることのできる排ガス浄化触媒の製造技術に関する。

背景技術

- [0002] 排ガス(例えばCO、HC、NO、 NO_2 等)の浄化には、貴金属元素(Pt、Rh、Pd、Ir)が高性能を示すことが知られている。このため、排ガス浄化触媒には、上記貴金属元素を用いることが好適である。通常、これらの貴金属は、La、Ce、Ndなどの添加剤とともに、高比表面積担体の Al_2O_3 に混合または担持されて用いられる。一方、様々な元素を組み合わせることができるペロブスカイトなどの複合酸化物は、極めて多様な性質を有する。このため、排ガス浄化触媒には、上記複合酸化物を用いることが好適である。さらに、複合酸化物に貴金属を担持すると、貴金属の性質が大きく変化することも知られている。このような見地から、複合酸化物に貴金属を担持した排ガス浄化触媒では、さらに好適な排ガス浄化性能が得られる。
- [0003] このような排ガス浄化触媒は種々開発されており、例えば、貴金属の凝集による活性点の低下等によって貴金属が劣化することに鑑み、ペロブスカイトを担持担体とすることで、貴金属の凝集速度を低下させる技術が開示されている(特許文献1参照)。また、貴金属がPdの場合にはNO還元反応の活性種であるPdOが還元されて低活性のPdに変化することに鑑み、Aサイト欠陥型ペロブスカイトを用いることで、PdOの還元を抑制する技術が開示されている(特許文献2参照)。さらに、貴金属は、通常は Al_2O_3 などの担体上に、単独または貴金属の組み合わせで用いられるが、自動車などの過酷な使用条件下では、凝集による活性点の減少により大きく活性が低下する。この問題を解決する方法として、貴金属を貴金属以外の元素との複合酸化物とし

て用いる方法が提案されている。とくにPdに関しては、希土類元素とPdとの複合酸化物の技術が開示されている(特許文献3〜8参照)。

- [0004] 特許文献1:特開平5-86259号公報(特許請求の範囲)
特許文献2:特開2003-175337号公報(特許請求の範囲)
特許文献3:特開昭61-209045号公報(特許請求の範囲)
特許文献4:特開平1-43347号公報(特許請求の範囲)
特許文献5:特開平4-27433号公報(特許請求の範囲)
特許文献6:特開平4-341343号公報(特許請求の範囲)
特許文献7:特開平7-88372号公報(特許請求の範囲)
特許文献8:特開平10-277393号公報(特許請求の範囲)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0005] しかしながら、従来の排ガス浄化触媒は、自動車の走行時等のとくに高温(400℃以上)運転中においては、排ガス中のCO、HC、NO_x(NO、NO₂等)を浄化する十分な性能を発揮するものの、自動車始動時またはアイドリング時等の低温(400℃以下)運転中においては、十分な性能を発揮するとはいえないのが現状である。
- [0006] このように、低温運転時に十分な排ガス性能を発揮できない理由は、以下のとおりである。すなわち、従来の排ガス浄化触媒においては、Pt、Rh、Pdなどの貴金属が、高比表面積を有するAl₂O₃上に担持されて用いられている。Al₂O₃は高比表面積であるため、貴金属は高分散状態で担持されるという利点がある。しかしながら、Al₂O₃は安定化合物であり、担持された貴金属に対して相互作用を及ぼすことがないため、貴金属そのものの活性は向上しない。このため、低温運転時に十分な性能を得ることができない場合がある。
- [0007] また、自動車運転時においては、Pdが活性の大きなPdOの状態が存在することが望ましい。しかしながら、Al₂O₃上に担持されたPdは、初期はPdOの状態が存在していても、高温時(900℃以上)に金属状態のPdに還元され、Pdが凝集することにより活性点が減少し、活性が大きく低下するという問題もある。
- [0008] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、貴金属そのものの活性を向上さ

せるとともに、高温時における活性の低下を防止することにより、自動車始動時またはアイドリング時の低温(400℃以下)運転中においても十分な性能を発揮する排ガス浄化触媒およびその製造方法、ならびに車用排ガス浄化触媒装置を提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

- [0009] 本発明者らは、自動車始動時またはアイドリング時の低温(400℃以下)運転中においても十分な性能を発揮する排ガス浄化触媒について、鋭意、研究を重ねた。その結果、前駆体塩のカルボン酸錯体重合物を焼成することにより得た、 LnAlO_3 (Lnは、希土類元素であり、例えば、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm等が挙げられる。)という示性式のペロブスカイト型複合酸化物の担体上にPd酸化物を担持した排ガス浄化触媒には高温にさらされた後でも低温運転時に高活性を維持することができるとの知見を得た。
- [0010] 本発明(第1発明)は、上記知見に基づいてなされたものである。すなわち、本発明(第1発明)の排ガス浄化触媒は、Pd酸化物がAl酸化物に担持されており、上記Al酸化物が LnAlO_3 (Ln:希土類元素)であることを特徴としている。
- [0011] また、本発明者らは、 LnAlO_3 の中でも、例えば LaAlO_3 は、結晶系が三方晶または菱面体晶であり、ペロブスカイトのBサイトがAlであるため、電気的不安定さが大きく、 LaAlO_3 に隣接しているPd酸化物は、単独で存在するPd酸化物に比して電気的な揺らぎが大きくなっているとの知見を得た。このため、担持されたPd酸化物の表面においてPdの酸化状態は、大部分で Pd^{2+} となっている。この状態は、排ガス浄化に好ましい状態であるため、高い低温活性が得られる。なお、本発明者らは、この触媒が1000℃程度の使用条件にさらされた後でも、高い低温活性が得られることも確認した。
- [0012] 本発明(第2発明)は、上記知見に基づいてなされたものである。すなわち、上記排ガス浄化触媒(第1発明)においては、上記Al酸化物の結晶系が三方晶または菱面体晶であること(第2発明)が望ましい。
- [0013] さらに、本発明者らは、上記Pd酸化物に、Pdと少なくとも1種の希土類元素を含む複合酸化物(例えば、 Ln_2PdO_4)を含ませ、この複合酸化物を上記 LnAlO_3 (Ln:希

土類元素)に担持した場合には、より一層高い低温活性が得られるとの知見を得た。すなわち、Pd複合酸化物は、高温において不安定なPd酸化物と、安定な希土類元素の酸化物とが複合化した化合物である。このため、Pd複合酸化物においては、Pdの酸化状態が安定化され、化合物表面の酸化状態はPd²⁺が大部分となり、排ガス浄化に好ましい状態になる。このため、高い排ガス浄化活性が得られる。また、Pd複合酸化物は、1100℃程度まで酸化物の状態を維持することが可能であるため、高い耐熱性を有する。さらに、Pd複合酸化物は結晶化度の高くない希土類元素とPdとが複合化した化合物であるため、生成したPd複合酸化物は結晶化度の低い粒子となり、その結果、Pdの分散性が高くなる。これにより、活性点が多くなり、高い排ガス浄化活性が得られる。加えて、複合酸化物をLnAlO₃に担持した本発明の触媒は、双方の複合酸化物に希土類元素が含まれるため、二つの複合酸化物の接触面が、希土類元素を介して一部固溶し合うことにより、Pd複合酸化物のモビリティが低下し、Pd複合酸化物粒子同士の凝集が抑制されるため、高い耐久性が得られる。

[0014] 本発明(第3発明)は、上記知見に基づいてなされたものである。すなわち、上記排ガス浄化触媒(第1, 2発明)においては、上記Pd酸化物が少なくともLn₂PdO₄ (Ln: 希土類元素)を含むことが望ましい。なお、Pd複合酸化物としては、上記Ln₂PdO₄の他に、Ln₂Pd₂O₅やLn₄PdO₇等を含ませることもできる。

[0015] 加えて、本発明者らは、LnAlO₃を作製する際、カルボン酸を含む構成元素の硝酸塩水溶液を蒸発乾固させて得たカルボン酸錯体重合物を経ることにより、LnAlO₃が単相で生成し、さらにPd酸化物を担持した際にLnAlO₃の表面が、Pd酸化物と相互作用し易い形態になるとの知見を得た。これにより、LnAlO₃にPd酸化物を担持した排ガス浄化触媒では、高い低温活性が得られる。

[0016] 本発明(第4, 5発明)は、上記知見に基づいてなされたものである。すなわち、上記排ガス浄化触媒(第1〜3発明)においては、化合物群(OH基またはSH基を有する炭素数2〜20のカルボン酸、炭素数2または3のジカルボン酸、および炭素数1〜20のモノカルボン酸)から選ばれた少なくとも1種を構成元素の硝酸塩水溶液へ添加する工程を経て製造されたこと(第4発明)が望ましい。また、このような排ガス浄化触媒(第4発明)においては、上記硝酸塩水溶液を蒸発乾固させて、カルボン酸錯体重合

物を作製する工程と、上記カルボン酸錯体重合物を焼成する焼成工程とを経て製造されたこと(第5発明)がさらに望ましい。

[0017] ここで、OH基またはSH基を有する炭素数2〜20のカルボン酸としては、オキシカルボン酸、および該酸のOH基の酸素原子を硫黄原子に置換した化合物が挙げられる。これらのカルボン酸の炭素数は、水への溶解性の観点から2〜20であり、好ましくは2〜12、より好ましくは2〜8、さらに好ましくは2〜6である。また、モノカルボン酸の炭素数は、水への溶解性の観点から1〜20であり、好ましくは1〜12、より好ましくは1〜8、さらに好ましくは1〜6である。

[0018] さらに、OH基またはSH基を有する炭素数2〜20のカルボン酸の具体例としては、グリコール酸、メルカプトコハク酸、チオグリコール酸、乳酸、β-ヒドロキシプロピオン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、イソクエン酸、アロクエン酸、グルコン酸、グリオキシル酸、グリセリン酸、マンデル酸、トロパ酸、ベンジル酸、およびサリチル酸等が挙げられる。モノカルボン酸の具体例としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、2-メチルヘキサン酸、オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、ノナン酸、デカン酸、およびラウリン酸等が挙げられる。これらの中でも、酢酸、シュウ酸、マロン酸、グリコール酸、乳酸、リンゴ酸、酒石酸、グリオキシル酸、クエン酸およびグルコン酸が好ましく、シュウ酸、マロン酸、グリコール酸、乳酸、リンゴ酸、酒石酸、グリオキシル酸、クエン酸およびグルコン酸がさらに好ましい。

[0019] 次に、本発明の排ガス浄化触媒の製造方法(第6発明)は、上記排ガス浄化触媒(第1〜5発明)を好適に製造するための方法であって、Pd酸化物がAl酸化物に担持されている排ガス浄化触媒を製造するにあたり、化合物群(OH基またはSH基を有する炭素数2〜20のカルボン酸、炭素数2または3のジカルボン酸、および炭素数1〜20のモノカルボン酸)から選ばれる少なくとも1種を構成元素の硝酸塩水溶液へ添加する工程を含むことを特徴としている。

[0020] このような排ガス浄化触媒の製造方法(第6発明)においては、上記硝酸塩水溶液を蒸発乾固させて、カルボン酸錯体重合物を作製する工程と、上記カルボン酸錯体重合物を焼成する焼成工程とを含むこと(第7発明)が望ましく、焼成工程における焼成温度が、1000℃以下であること(第8発明)がさらに望ましい。

[0021] 以上のような排ガス浄化触媒およびその製造方法は、本発明の概要であるが、本発明者らは、上記発明(第1ー第8発明)の具体的な用途について鋭意検討し、本発明の排ガス浄化触媒は、内燃機関の中でもとくに車用に使用することが好適であるとの知見を得、下記の第9発明を完成した。

[0022] すなわち、本発明(第9発明)は、Pd酸化物がAl酸化物に担持されており、車から排出される排ガスを浄化する排ガス浄化触媒において、上記Al酸化物が LnAlO_3 (Ln: 希土類元素)であることを特徴としている。

発明の効果

[0023] LnAlO_3 上にPd酸化物を担持した本発明の排ガス浄化触媒においては、高温運転時にPd酸化物のPd金属への還元を抑制する効果がある。Ln(希土類元素)は、酸化物の状態でその形状を様々に変化させることが知られている。例えば、 La_2O_3 にPdを担持した触媒を高温にさらすと、Pdと La_2O_3 との接触部から La_2O_3 がPd粒子上に移動し、Pd粒子が La_2O_3 に埋まった形状となり、さらにPd表面に微小な La_2O_3 が移動することが知られている(Zhang et al., J.Phys.Chem., vol.100, No.2, P. 744-754, 1996)。本系(LnAlO_3)においても、上記挙動によりLnとPdとが複合化し、Pd酸化物のPd金属への還元を抑制する。この効果により、本発明の排ガス浄化触媒においては、高温運転後の低温(400℃以下)運転時に高活性を維持することができる。

[0024] また、 LnAlO_3 のうち、例えば LaAlO_3 等の特徴は、結晶系が三方晶または菱面体晶であること、およびペロブスカイトのBサイトがAlであることである。三方晶とは、図1に示すように、理想的な立方晶の単位格子からc軸方向に格子が変化し、さらにa軸とb軸との間の角度が120°である結晶系である。すなわち、三方晶は、理想的な立方晶ペロブスカイトから大きく歪みを生じた結晶系であり、この結晶系においては、構成する原子間の電子の存在状態が極めて不安定となる。次に、菱面体晶とは、図2に示すように、三方晶を異なる基本軸で表した場合の結晶系であり、三方晶と構造自体は同じである。図3は、PdまたはPd酸化物を担持した LaAlO_3 等の結晶系の違いを裏付ける資料としてのXRDスペクトルである。すなわち、 LaAlO_3 および NdAlO_3 と、従来の排ガス浄化触媒であるPdまたはPd酸化物を担持した他のペロブスカイトである GdAlO_3 の構造をみると、同図に示したように、 LaAlO_3 および NdAlO_3 の結晶系

は三方晶または菱面体晶であり、一方、 GdAlO_3 の結晶系は三方晶または菱面体晶ではなく、斜方晶であることが判る。

[0025] なお、 LaAlO_3 および NdAlO_3 は、ペロブスカイトのBサイトがAlであるため、Al-Oの結合は共有結合性が強い。このため、通常イオン結合性の強いペロブスカイト結晶中に、なんらかの電氣的偏りを生じさせている。以上のように、結晶系が三方晶または菱面体晶であること、およびペロブスカイトのBサイトがAlであることから、 LaAlO_3 および NdAlO_3 なるペロブスカイトは、排ガス浄化用触媒として既知の LaFeO_3 などに比して、電氣的不安定さが大きい。

[0026] このような電氣的不安定さから、 LaAlO_3 または NdAlO_3 に隣接しているPd酸化物は、単独で存在するPd酸化物に比して電氣的な揺らぎが大きくなっている。この結果、担持されているPd酸化物の表面におけるPdの酸化状態はその大部分が Pd^{2+} となる。表面Pdの酸化状態は、 Pd^{2+} および Pd^0 (金属状態)の二種類の存在が知られており、 Pd^{2+} の方が排ガス浄化には高活性である。すなわち、Pd酸化物を LaAlO_3 または NdAlO_3 に担持した本発明の排ガス浄化触媒は、Pd表面が Pd^{2+} の状態であり、高活性である。また、1000℃程度の使用条件にさらされた後でも、低温(400℃以下)運転時に高活性を維持することができる。

[0027] さらに、 LaAlO_3 または NdAlO_3 を製造する際、カルボン酸を含む構成元素の硝酸塩水溶液を蒸発乾固させて作製したカルボン酸錯体重合物を比較的低温の800℃で焼成することにより、 LaAlO_3 または NdAlO_3 が単相で生成する。これに対し、 LaAlO_3 等を固相反応法などの他の方法で製造した場合には、1700℃の高温で焼成しても単相の LaAlO_3 等は生成しない(希土類の科学、化学同人、足立吟也編著、P.564)。すなわち、カルボン酸を用いることにより、上記低温で単相の LaAlO_3 等を合成することができる。このため、十分な比表面積が得られるとともに、結晶格子表面を活性な状態で用いることができる。本発明の方法により作製した LaAlO_3 等にPd酸化物を担持した排ガス浄化触媒においては、十分な比表面積と、 LaAlO_3 等とPd酸化物との強い相互作用とが得られるため、低温における高活性が実現される。

[0028] 次に、本発明の排ガス浄化触媒の構成要素であるPd酸化物をPdと少なくとも1種の希土類元素を含むPd複合酸化物(例えば、 Ln_2PdO_4)とした場合に、その複合酸

化物によって奏される効果について、説明する。

Pd複合酸化物は、不安定なPd酸化物と、非常に安定な希土類元素の酸化物とが、複合化した化合物である。例えば、PdOの場合、PdO表面はPd⁰とPd²⁺との2つの化学状態をとり得る。しかしながら、Pd複合酸化物では、希土類元素により酸化状態が安定化された結果、化合物最表面の化学状態はPd²⁺の割合が多くなる。Pd⁰とPd²⁺とではPd²⁺のほうが高活性であるため、Pd複合酸化物では、高い排ガス浄化活性が得られる。

- [0029] また、PdOの分解温度が800℃程度であるのに対し、Pd複合酸化物は1100℃においても酸化物の状態で安定的に存在する。したがって、Pd複合酸化物は高い耐熱性を有する。これは、高温において酸化物の形態が安定でないPdが、酸化物の形態が安定な希土類元素またはアルカリ土類元素と複合化することによって、バルク内のPd-Oの結合が強固になったためである。そして、Pd複合酸化物は、結晶化度の高くない希土類元素またはアルカリ土類元素とPdとが複合化した化合物である。このため、生成したPd複合酸化物は結晶化度の低い粒子となり、Pdの分散性が高くなる。これにより、活性点が多くなり、高い排ガス浄化活性が得られる。さらに、希土類元素とPdとの複合酸化物をLnAlO₃なる組成の複合酸化物に担持したものにおいては、双方の複合酸化物に希土類元素が含まれるため、2つの複合酸化物の接触面が、希土類を介して一部固溶し合う。このため、Pd複合酸化物のモビリティが低下し、Pd複合酸化物粒子同士の凝集が抑制されるため、高い耐久性が得られる。

実施例 1

- [0030] 以下、本発明を実施例により、さらに具体的に説明する。

<製造例1>

[担持担体複合酸化物の作製]

所定量の硝酸ランタン六水和物、および硝酸アルミニウム九水和物をイオン交換水に溶解し、混合水溶液を作製した。次に、所定量のリンゴ酸をイオン交換水に溶解し、リンゴ酸水溶液を作製した。この二つの水溶液を混合して、ホットプレートスターラにのせ、250℃で攪拌子を用いて攪拌しながら加熱し、水分蒸発の後、分解乾固させ、乾固物を乳鉢で粉碎した。これをアルミナ坩堝に移し、マッフル炉にて2.5℃/mi

nで350℃まで昇温し、350℃で3時間熱処理を施した。これにより、リンゴ酸塩、硝酸根を除去した仮焼成体を作製した。仮焼成体を乳鉢で15分間粉碎混合した後、再びアルミナ坩堝に入れ、マッフル炉にて5℃/minで800℃まで昇温し、800℃で10時間熱処理を施した。これにより、 LaAlO_3 なる組成のペロブスカイト複合酸化物を作製した。

[0031] [Pd複合酸化物の担持]

次に、所定量の硝酸パラジウム二水和物と硝酸ランタン六水和物とをイオン交換水に溶解させ、金属塩混合水溶液を作製した。次いで、所定量のリンゴ酸をイオン交換水に溶解させ、リンゴ酸水溶液を作製した。これら2つの水溶液を混合したものと、所定量の LaAlO_3 粉末とをナス型フラスコに入れ、ナス型フラスコをロータリーエバポレータで減圧しながら、60℃の湯浴中で蒸発乾固させた。その後、マッフル炉にて2.5℃/minで250℃まで昇温し、さらに5℃/minで750℃まで昇温して、750℃で3時間保持した。これにより、 La_2PdO_4 を LaAlO_3 に含浸担持した $\text{La}_2\text{PdO}_4/\text{LaAlO}_3$ なる製造例1の触媒粉末を得た。製造例1の触媒粉末についての比表面積およびPd分散度を表1に示す。

[0032] [表1]

		BET比表面積(m^2/g)		Pd分散度(%)	
		初期	耐久後	初期	耐久後
製造例 1	$\text{La}_2\text{PdO}_4/\text{LaAlO}_3$	9	5	17.0	2.4
製造例 2	$\text{Nd}_2\text{PdO}_4/\text{LaAlO}_3$	9	5	18.3	2.2
製造例 3	$\text{Gd}_2\text{PdO}_4/\text{LaAlO}_3$	8	5	19.2	2.1
製造例 4	$\text{La}_2\text{PdO}_4/\text{NdAlO}_3$	8	5	17.1	2.8
製造例 5	$\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$	80	40	6.3	0.51
製造例 6	$\text{Tb}_2\text{PdO}_4/\text{LaAlO}_3$	1	1	10.1	0.72
製造例 7	$\text{La}_2\text{PdO}_4/\text{GdAlO}_3$	12	4	17.0	2.2

[0033] [活性評価]

次に、得られた製造例1の触媒粉末について、初期および耐久処理後の活性評価を実施した。評価は、自動車のモデル排ガスを触媒に流通させ、 A/F (空燃比) = 14.6相当、 SV (流量) = 50000h^{-1} にて行った。耐久処理は、 A/F = 14.6相当のモデル排ガスにより900℃の耐久温度で20時間行った。これらの結果を表2, 3に示す。すなわち、表2には、触媒の昇温試験における、CO、HC、NOの50%浄化温度

を示す。また、表3には、耐久処理後の触媒の昇温試験における、CO、HC、NOの50%浄化温度を示す。

[0034] [表2]

		50%浄化温度(°C)		
		CO	HC	NO
製造例 1	La ₂ PdO ₄ /LaAlO ₃	227	249	199
製造例 2	Nd ₂ PdO ₄ /LaAlO ₃	221	243	198
製造例 3	Gd ₂ PdO ₄ /LaAlO ₃	236	258	204
製造例 4	La ₂ PdO ₄ /NdAlO ₃	221	241	197
製造例 5	Pd/Al ₂ O ₃	276	287	252
製造例 6	Tb ₂ PdO ₄ /LaAlO ₃	249	268	239
製造例 7	La ₂ PdO ₄ /GdAlO ₃	236	257	209

[0035] [表3]

		50%浄化温度(°C)		
		CO	HC	NO
製造例 1	La ₂ PdO ₄ /LaAlO ₃	306	312	240
製造例 2	Nd ₂ PdO ₄ /LaAlO ₃	298	302	241
製造例 3	Gd ₂ PdO ₄ /LaAlO ₃	300	303	245
製造例 4	La ₂ PdO ₄ /NdAlO ₃	307	320	259
製造例 5	Pd/Al ₂ O ₃	326	335	>400
製造例 6	Tb ₂ PdO ₄ /LaAlO ₃	328	331	280
製造例 7	La ₂ PdO ₄ /GdAlO ₃	336	344	>400

[0036] <製造例2>

製造例1と同様の方法で、Nd₂PdO₄/LaAlO₃を製造し、各種活性評価を行った。その結果を表1〜3に併記する。

[0037] <製造例3>

製造例1と同様の方法で、Gd₂PdO₄/LaAlO₃を製造し、各種活性評価を行った。その結果を表1〜3に併記する。

[0038] <製造例4>

製造例1と同様の方法で、La₂PdO₄/NdAlO₃を製造し、各種活性評価を行った。その結果を表1〜3に併記する。

[0039] <製造例5>

製造例1と同様の方法で、Pd/Al₂O₃を製造し、各種活性評価を行った。その結果

を表1ー3に併記する。

[0040] <製造例6>

所定量の酸化ランタン、酸化アルミニウムをめのう乳鉢で混合し、アルミナ坩堝に入れ、マッフル炉にて1100℃で10時間焼成し、固相反応法により LaAlO_3 を作製した。これを用い、製造例1のと同様の方法で Tb_2PdO_4 を担持し、 $\text{Tb}_2\text{PdO}_4/\text{LaAlO}_3$ を製造した。この触媒について、各種活性評価を行った。その結果を表1ー3に併記する。

[0041] <製造例7>

製造例1と同様の方法で、 $\text{La}_2\text{PdO}_4/\text{GdAlO}_3$ を製造し、各種活性評価を行った。その結果を表1ー3に併記する。

[0042] 表2, 3によれば、製造例1ー4の排ガス浄化触媒は、耐久処理前後にかかわらず、優れた50%浄化温度を示す。この理由は、以下のとおりである。すなわち、製造例1ー4の排ガス浄化触媒は、全て LnAlO_3 (Ln: 希土類元素) 上にPd酸化物を担持したものであり、これらの触媒には、高温時のPd酸化物のPdへの還元を抑制する効果があり、高温にさらされた後でも高活性を維持することができる。また、製造例1ー4の排ガス浄化触媒は、Al酸化物の結晶系が三方晶または菱面体晶であり、ペロブスカイトのBサイトがAlであるため、電気的不安定さが大きい。このため、 LaAlO_3 または NdAlO_3 に隣接しているPd酸化物は、単独で存在するPd酸化物に比して電気的な揺らぎが大きくなっている。さらに、製造例1ー4の排ガス浄化触媒では、 LaAlO_3 または NdAlO_3 を作製する際、カルボン酸を含む構成元素の硝酸塩水溶液を蒸発乾固させて得たカルボン酸錯体重合物を経ることにより、 LaAlO_3 または NdAlO_3 が単相で生成し、さらに表面状態がPd酸化物を担持した際、Pd酸化物と相互作用し易い形態となる。なお、上記混合水溶液の作製に際して、リンゴ酸を使用したか、クエン酸またはシュウ酸を使用した場合においても同様の結果が得られることが判明した。

[0043] これに対し、製造例5ー7の排ガス浄化触媒が製造例1ー4の排ガス浄化触媒に比して低温運転時に十分な性能を得ることができない理由は、以下のとおりである。製造例5において、 Al_2O_3 は安定化合物であり、担持された貴金属Pdに対して相互作用を及ぼすことがないため、Pdそのものの活性は向上しない。製造例6の排ガス浄

化触媒は、Al酸化物の結晶系が三方晶または菱面体晶であるが、触媒製造時にカルボン酸を用いていないことから、単相の LaAlO_3 を合成することができない。このため、十分な比表面積が得られないとともに、結晶格子表面を活性な状態で用いることができない。製造例7の排ガス浄化触媒は、Al酸化物の結晶系が斜方晶であるため、構成する原子間の電子の存在状態が三方晶または菱面体晶ほど不安定にならない。

産業上の利用可能性

- [0044] 本発明の排ガス浄化触媒は、近年、排ガス中の窒素酸化物(NO_x)、炭化水素(HC)および一酸化炭素(CO)を同時に効率よく浄化、低減させることが要求される、自動車等の内燃機関に適用することができる。

図面の簡単な説明

- [0045] [図1]本発明の排ガス浄化触媒を構成するAl酸化物の結晶系の一例(三方晶)を示す斜視図である。
- [図2]本発明の排ガス浄化触媒を構成するAl酸化物の結晶系の一例(菱面体晶)を示す斜視図である。
- [図3]Pd酸化物等が担持される各種Al酸化物の結晶系の違いを裏付けるXRDスペクトルである。

請求の範囲

- [1] Pd酸化物がAl酸化物に担持されている排ガス浄化触媒において、
Al酸化物が LnAlO_3 (Ln: 希土類元素)であることを特徴とする排ガス浄化触媒。
- [2] 前記Al酸化物の結晶系が三方晶または菱面体晶であることを特徴とする請求項1
に記載の排ガス浄化触媒。
- [3] 前記Pd酸化物が少なくとも Ln_2PdO_4 (Ln: 希土類元素)を含むことを特徴とする請
求項1または2に記載の排ガス浄化触媒。
- [4] 化合物群(OH基またはSH基を有する炭素数2〜20のカルボン酸、炭素数2また
は3のジカルボン酸、および炭素数1〜20のモノカルボン酸)から選ばれた少なくとも
1種を構成元素の硝酸塩水溶液に添加する工程を経て製造されたことを特徴とする
請求項1〜3のいずれかに記載の排ガス浄化触媒。
- [5] 前記硝酸塩水溶液を蒸発乾固させてカルボン酸錯体重合物を作製する工程と、前
記カルボン酸錯体重合物を焼成する焼成工程とを経て製造されたことを特徴とする
請求項4に記載の排ガス浄化触媒。
- [6] Pd酸化物がAl酸化物に担持されている排ガス浄化触媒を製造するにあたり、
化合物群(OH基またはSH基を有する炭素数2〜20のカルボン酸、炭素数2また
は3のジカルボン酸、および炭素数1〜20のモノカルボン酸)から選ばれる少なくとも
1種を構成元素の硝酸塩水溶液に添加する工程を含むことを特徴とする排ガス浄化
触媒の製造方法。
- [7] 前記硝酸塩水溶液を蒸発乾固させてカルボン酸錯体重合物を作製する工程と、前
記カルボン酸錯体重合物を焼成する焼成工程とを含むことを特徴とする請求項6に
記載の排ガス浄化触媒の製造方法。
- [8] 前記焼成工程における焼成温度が 1000°C 以下であることを特徴とする請求項7に
記載の排ガス浄化触媒の製造方法。
- [9] Pd酸化物がAl酸化物に担持されており、車から排出される排ガスを浄化する車用
排ガス浄化触媒装置において、前記Al酸化物が LnAlO_3 (Ln: 希土類元素)である
ことを特徴とする車用排ガス浄化触媒装置。

補正書の請求の範囲

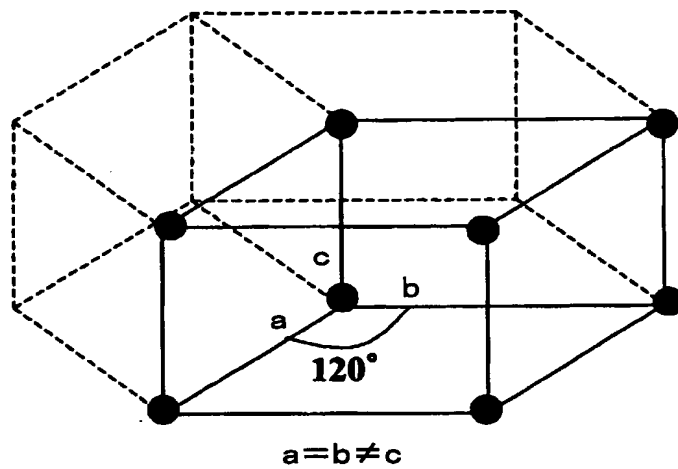
[2004年12月10日 (10.12.04) 国際事務局受理：出願当初の請求の範囲 1, 3-4 及び 9 は補正された；出願当初の請求の範囲 2 は取り下げられた；他の請求の範囲は変更なし。]

1. (補正後) Pd 酸化物が Al 酸化物に担持されている排ガス浄化触媒において、
Al 酸化物が $L_n Al O_3$ (L_n ：希土類元素) であり、前記 Al 酸化物の結晶系が三方晶または菱面体晶であることを特徴とする排ガス浄化触媒。
2. (削除)
3. (補正後) 前記 Pd 酸化物が少なくとも $L_n Pd O_4$ (L_n ：希土類元素) を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の排ガス浄化触媒。
4. (補正後) 化合物群 (OH 基または SH 基を有する炭素数 2～20 のカルボン酸、炭素数 2 または 3 のジカルボン酸、および炭素数 1～20 のモノカルボン酸) から選ばれた少なくとも 1 種を構成元素の硝酸塩水溶液に添加する工程を経て製造されたことを特徴とする請求項 1 または 3 に記載の排ガス浄化触媒。
5. 前記硝酸塩水溶液を蒸発乾固させてカルボン酸錯体重合物を作製する工程と、前記カルボン酸錯体重合物を焼成する焼成工程とを経て製造されたことを特徴とする請求項 4 に記載の排ガス浄化触媒。
6. Pd 酸化物が Al 酸化物に担持されている排ガス浄化触媒を製造するにあたり、
化合物群 (OH 基または SH 基を有する炭素数 2～20 のカルボン酸、炭素数 2 または 3 のジカルボン酸、および炭素数 1～20 のモノカルボン酸) から選ばれる少なくとも 1 種を構成元素の硝酸塩水溶液に添加する工程を含むことを特徴とする排ガス浄化触媒の製造方法。
7. 前記硝酸塩水溶液を蒸発乾固させてカルボン酸錯体重合物を作製する工程と、前記カルボン酸錯体重合物を焼成する焼成工程とを含むことを特徴とする請求項 6 に記載の排ガス浄化触媒の製造方法。
8. 前記焼成工程における焼成温度が 1000℃以下であることを特徴とする請求項 7 に記載の排ガス浄化触媒の製造方法。
9. (補正後) Pd 酸化物が Al 酸化物に担持されており、車から排出される排ガスを浄化する車用排ガス浄化触媒装置において、前記 Al 酸化物が $L_n Al O_3$ (L_n ：希土類元素) であり、前記 Al 酸化物の結晶系が三方晶または菱面体晶であることを特徴とする車用排ガス浄化触媒装置。

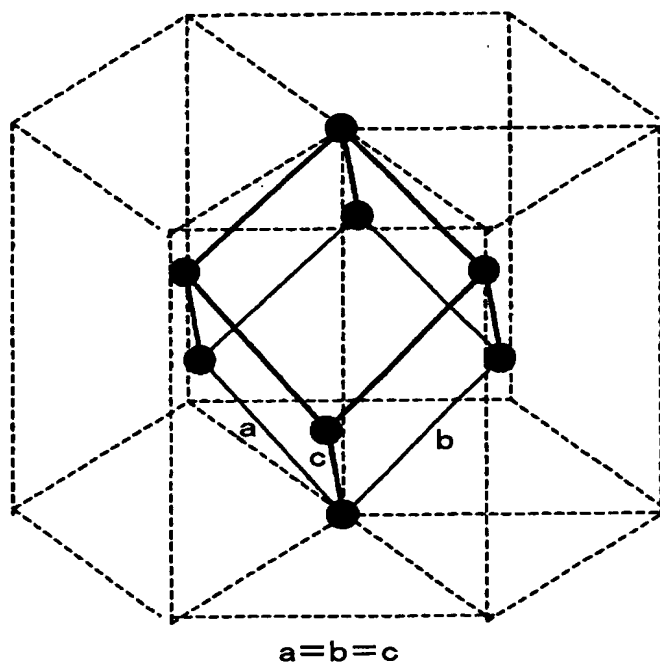
条約 19 条に基づく説明書

請求項 1 中の A 1 酸化物の結晶系を三方晶または菱面体晶に限定し、減縮補正した。これに対して、文献 1, 4 には、A 1 酸化物の結晶系に関する記載はない。また、本願の段落番号 [0041] (製造例 7) では、ペロブスカイト型複合酸化物の A サイトを Gd (希土類元素) とした A 1 酸化物を担体として適用しているが、この複合酸化物の結晶系は斜方晶である。このため、担体が希土類元素を含む A 1 複合酸化物であれば、その結晶系が一様に三方晶または菱面体晶となるわけではない。

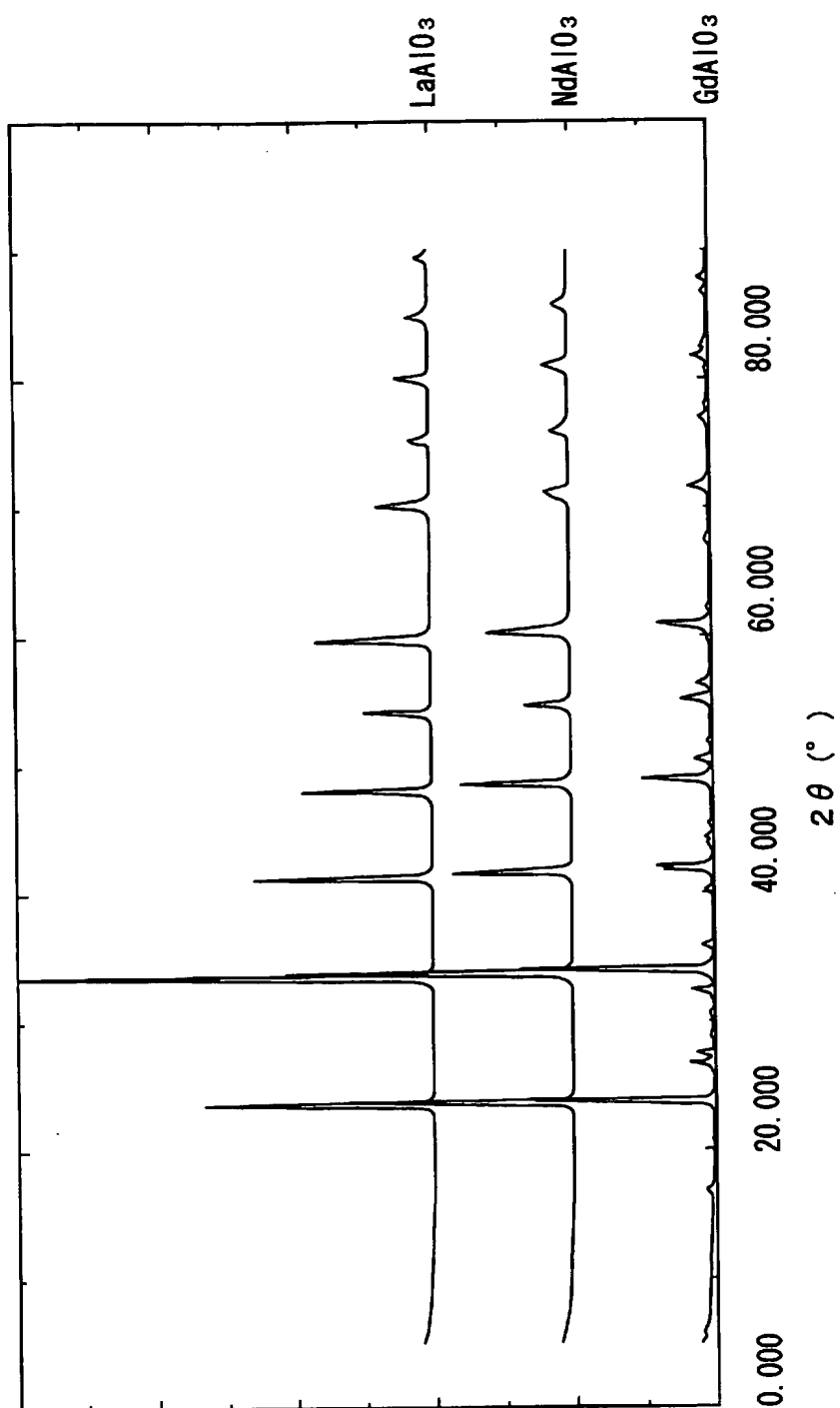
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011990

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B01J23/63, 37/08, B01D53/94, F01N3/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B01J21/00-38/74, B01D53/86, 94, F01N3/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 01-168343 A (Toyota Central Research And Development Laboratories, Inc.), 03 July, 1989 (03.07.89), Claims 1 to 3; page 1, right column, lines 5 to 8; example 5 & US 4921829 A	1, 2, 9 3-8
Y	JP 62-282642 A (Toyota Motor Corp.), 08 December, 1987 (08.12.87), Claim 1; page 1, left column, lines 12 to 19; page 2, upper right column, lines 2 to 20 (Family: none)	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 November, 2004 (16.11.04)

Date of mailing of the international search report
30 November, 2004 (30.11.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011990

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 03-068451 A (Toyota Motor Corp. et al.), 25 March, 1991 (25.03.91), Claim 1; page 4, upper right column, line 18 to lower left column, line 4 (Family: none)	4-8
X Y	JP 05-285387 A (Hitachi, Ltd. et al.), 02 November, 1993 (02.11.93), Claims 1, 2; Par. No. [0001] (Family: none)	1,2,9 3-8
Y	JP 51-123794 A (E.I. Du Pont De Nemours & Co.), 28 October, 1976 (28.10.76), Claims 1, 2; page 1, right column, lines 12 to 18; page 3, lower left column, line 14 to lower right column, line 4; example 6 & US 4151123 A & GB 1547187 A	1-9
A	JP 04-341343 A (Tanaka Kikinzoku Kogyo Kabushiki Kaisha), 27 November, 1992 (27.11.92), (Family: none)	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011990

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The matter common to claims 1 to 9 is an exhaust gas clarification catalyst comprising an Al oxide and, carried thereon, a Pd oxide.

However, the search has revealed that the catalyst is disclosed in the document JP 05-285387 A (Hitachi, Ltd. et. al.), 02 November, 1993 (02.11. 93), claims 1 and 2, and thus it is clear that the catalyst is not novel.

As a result, the above catalyst falls within the scope of the prior art, and therefore, the common matter (the above catalyst) is not a special technical feature in the meaning of PCT Article 13.2, the second sentence.

(continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011990

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

From the above, since there is no other common matter between the inventions according to claims 1 to 5 and 9 and the inventions according to claims 6 to 8, which is considered to be a special technical feature in the meaning of PCT Article 13.2, the second sentence, the technical relationship in the meaning of PCT Article 13.2 cannot be found between those different inventions.

Accordingly, it is clear that claims 1 to 9 do not comply with the requirement of unity of invention.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ⁷ B01J23/63、37/08、B01D53/94、F01N3/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ⁷ B01J21/00~38/74、B01D53/86、94、F01N3/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922~1996年

日本国公開実用新案公報 1971~2004年

日本国登録実用新案公報 1994~2004年

日本国実用新案登録公報 1996~2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA(STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 01-168343 A (株式会社豊田中央研究所) 1989. 07. 03 請求項1-3, 第1頁右欄第5-8行, 実施例5 & US 4921829 A	1, 2, 9 3-8
Y	JP 62-282642 A (トヨタ自動車株式会社) 1987. 12. 08 請求項1, 第1頁左欄第12-19行, 第2頁右上欄第2-20行 (ファミリーなし)	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16. 11. 2004

国際調査報告の発送日

30.11.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

安齋 美佐子

4 G

3 3 4 3

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 03-068451 A (トヨタ自動車株式会社 外1名) 1991. 03. 25 請求項1, 第4頁右上欄第18行-左下欄第4行 (ファミリーなし)	4-8
X Y	JP 05-285387 A (株式会社日立製作所 外1名) 1993. 11. 02 請求項1, 2, [0001]段落 (ファミリーなし)	1, 2, 9 3-8
Y	JP 51-123794 A (イー・アイ・デュ・ポン・ドウ・ヌムール・ アンド・カンパニー) 1976. 10. 28 請求項1, 2, 第1頁右欄第12-18行, 第3頁左下欄第14行-右下欄第4行, 実施例6 & US 4151123 A & GB 1547187 A	1-9
A	JP 04-341343 A (田中貴金属工業株式会社 外1名) 1992. 11. 27 (ファミリーなし)	1-9

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項(PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-9に共通の事項は、Pd酸化物がAl酸化物に担持されている排ガス浄化触媒である。

しかしながら、調査の結果、前記触媒は、文献JP 05-285387 A (株式会社日立製作所 外1名)、1993.11.02、請求項1,2に開示されているから、新規ではないことが明らかである。

結果として、前記触媒は先行技術の域を出ないから、PCT規則13.2の第2文の意味において、この共通事項(前記触媒)は特別な技術的特徴ではない。

してみれば、請求の範囲1-5,9に記載の発明と6-8に記載の発明との間に、PCT規則13.2の第2文の意味において特別な技術的特徴と考えられる他の共通の事項は存在しないので、それらの相違する発明の間にPCT規則13.2の意味における技術的な関連を見いだすことはできない。

したがって、請求の範囲1-9は発明の単一性の要件を満たしていないことが明らかである。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。